

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-143788

(43)Date of publication of application : 04.06.1996

(51)Int.Cl.

C09D 5/03

C09D 7/14

(21)Application number : 06-308407

(71)Applicant : NIPPON CARBIDE IND CO INC

(22)Date of filing : 18.11.1994

(72)Inventor : UEMAE MASAKI
TONAMI NORIYUKI
NAKAZATO YUKINORI
SERIZAWA HIROSHI**(54) COATING POWDER AND ITS PREPARATION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To prepare a powder coating which can easily conduct toning of various colors by mere homogeneous blending of powder particles of two or more types having different colors.

CONSTITUTION: This coating powder comprises powder particles of two or more types having different colors. It can form a coating having an even color by mere coating and fusing thereof. The powder particles have an average particle diameter of pref. 1 to 17 μ m, still pref. 3 to less than 10 μ m, and a softening point of pref. 50 to 120° C, still pref. 70 to 110° C. Pref., the powder particles are fine particles prepd. from emulsion particles. For the powder particles, a resin selected from the group consisting of polystyrene, polyacrylic, polystyrene/acrylic, epoxy, and polyester resins is pref. used as a binder resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.01.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-143788

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/03	P M Z			
7/14	P S P			

審査請求 未請求 請求項の数21 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-308407	(71) 出願人	000004592 日本カーバイド工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)11月18日	(72) 発明者	上前 昌己 栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド 工業株式会社社宅2-202
		(72) 発明者	磯波 範之 栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド 工業株式会社佐野寮
		(72) 発明者	中里 幸徳 栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド 工業株式会社社宅3-204
		(72) 発明者	芹沢 洋 埼玉県加須市花崎1-37-41

(54) 【発明の名称】 粉体塗料及びその製法

(57) 【要約】

【目的】 各種の色彩の調色が容易に行え、生産効率が良く、経済性の優れた粉体塗料、製造方法、塗装塗膜及び調色方法を提供することにある。

【構成】 粉体塗料が2種類以上の色彩の異なる粉体粒子からなり、且つ該粉体塗料を塗装融着するのみで、均一な色彩の塗膜を形成し得ることを特徴とする粉体塗料、製造方法、塗装塗膜及び調色方法。

【効果】 必要とされる塗膜の色ごとに熔融混練りした塊状原料を粉砕、分級することなく、色彩の異なる粉体粒子を混合して調色するので、色合わせが容易で、又少種類の基本色彩の粉体粒子の組み合わせにより、各種の色彩の粉体塗料が得られる。それ故、生産効率、調色効率が高く、意匠性及び経済性に優れた粉体塗料が得られるといった特段の効果を奏する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粉体塗料が 2 種類以上の色彩の異なる粉体粒子からなり、且つ該粉体塗料を塗装融着するのみで、均一な色彩の塗膜を形成し得ることを特徴とする粉体塗料。

【請求項 2】 上記粉体粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上、 $17\mu\text{m}$ 以下である請求項 1 記載の粉体塗料。

【請求項 3】 上記粉体粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 未満である請求項 2 記載の粉体塗料。

【請求項 4】 上記粉体粒子の軟化点が $50\sim 120^\circ\text{C}$ である請求項 1～3 のいずれかに記載の粉体塗料。

【請求項 5】 上記粉体粒子の軟化点が $70\sim 110^\circ\text{C}$ である請求項 4 に記載の粉体塗料。

【請求項 6】 上記粉体粒子が重合体微粒子を含む会合粒子からなる請求項 1～5 のいずれかに記載の粉体塗料。

【請求項 7】 上記重合体微粒子が重合体エマルジョンから得られた微粒子である請求項 6 に記載の粉体塗料。

【請求項 8】 上記会合粒子が上記重合体微粒子の二次粒子の会合粒子である請求項 6 又は 7 のいずれかに記載の粉体塗料。

【請求項 9】 上記粉体粒子がポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリスチレン-アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂から選ばれた樹脂を結着樹脂とする請求項 1～8 のいずれかに記載の粉体塗料。

【請求項 10】 粉体塗料が、塗装融着するのみで均一な色彩の塗膜を形成する、2 種類以上の色彩の異なる粉体粒子を混合することを特徴とする粉体塗料の製造方法。

【請求項 11】 上記粉体粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上、 $17\mu\text{m}$ 以下である請求項 10 記載の粉体塗料の製造方法。

【請求項 12】 上記着樹脂色粒子の軟化点が $50\sim 120^\circ\text{C}$ である請求項 10 又は 11 のいずれかに記載の粉体塗料の製造方法。

【請求項 13】 上記粉体粒子が重合体微粒子を含む会合粒子からなる請求項 10～12 のいずれかに記載の粉体塗料の製造方法。

【請求項 14】 粉体塗料が 2 種類以上の色彩の異なる粉体粒子からなり、且つ該粉体塗料を塗装融着するのみで、均一な色彩の塗膜を形成し得る粉体塗料から、塗装融着することにより形成されたことを特徴とする塗料塗膜。

【請求項 15】 上記塗膜が $40\mu\text{m}$ 以下である請求項 14 記載の塗料塗膜。

【請求項 16】 上記着樹脂色粒子の軟化点が $50\sim 120^\circ\text{C}$ である請求項 14～15 のいずれかに記載の塗料塗膜。

【請求項 17】 上記粉体粒子が重合体微粒子を含む会合粒子からなる請求項 14～16 のいずれかに記載の塗料塗膜。

【請求項 18】 粉体塗料が、塗装融着するのみで均一な色彩の塗膜を形成する、2 種類以上の色彩の異なる粉体粒子を混合することを特徴とする粉体塗料調色方法。

【請求項 19】 上記粉体粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上、 $17\mu\text{m}$ 以下である請求項 18 記載の粉体塗料の調色方法。

【請求項 20】 上記粉体粒子が重合体微粒子を含む会合粒子からなる請求項 18～19 のいずれかに記載の粉体塗料の調色方法。

10 【請求項 21】 上記会合粒子が上記重合体微粒子の二次粒子の会合粒子である請求項 20 に記載の粉体塗料の調色方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光沢、鮮映性、耐候性、その他物理化学的性質に優れた塗膜を形成し、車両、船舶、家庭電化製品、塗装鋼板等の塗料として有用な粉体塗料、及びその製法に関する。

【0002】

20 【従来の技術】従来、塗料として、溶剤に樹脂などの塗料主成分を溶解し、着色剤、硬化剤等の副成分を添加した溶剤型塗料が多く使用されていた。近年、溶剤型塗料は火災の危険性がある、安全衛生に悪影響を及ぼす、環境を汚染する等の問題の高まりに応じて、特に溶剤を発生しない塗料として、エマルジョン型塗料、粉体塗料が注目されるようになった。

30 【0003】しかしながら、エマルジョン型塗料は、水媒体中に樹脂粒子及び顔料を安定に分散させるために、乳化剤等の親水性物質が使用され、必然的にその塗料塗膜は耐水性、耐アルカリ性等の物性が劣るとともに、被着体に対する密着性も低い欠点があった。又、成膜するためには水を飛散させる必要があり、乾燥に時間がかかり、短時間で乾燥する場合にはコストがかかるという問題点も抱えている。

40 【0004】一方、粉体塗料の場合は、エマルジョン型塗料と異なり、その塗膜性能は溶剤型塗料に較べて同等以上に優れ、塗膜は強靱で、傷がつきにくくのものであり、何よりも全く揮発成分を含まないことにより、多くの長所を具備している。即ち、前記火災の危険性、安全衛生上への悪影響、環境汚染とは無縁であり、保管も通常の倉庫でよい。又、塗装ブースでの換気量も最小でよく、換気も室内に戻すことができ、従ってエネルギー効率が非常によい。更に塗膜乾燥時に溶媒蒸気の発生によるワキと呼ばれる気泡が塗膜中に発生しない等の長所を具備しているのである。

50 【0005】かかる無溶剤であるがための長所以外にも、使用を始めても、粘度、固形分％等の調整は必要なく、そのまま使用でき、回収が容易であって作業場を汚すことなく、廃棄物も出ない利点がある。更には自動化が可能であって、塗料費、塗装前処理、塗装費、設備費

等を含めたトータルコストを勘案したとき、粉体塗料は非常に経済的な塗料といえるのである。

【0006】しかしながら粉体塗料は上記の数々の優れた特性を有しているにもかかわらず、その利用は未だに低迷している。その理由は、粉体塗料が本質的に重大な欠陥を有しているからである。即ち、塗料は本来、被塗物を外的環境から保護する役割を持つと同時に、被塗物に美粧を施すという重要な要求特性があり、通常多種類の色彩の塗料のラインアップが求められるが、粉体塗料はその製造工程の特性上、色彩を持つ塗料を製造するには適していないという欠陥である。

【0007】粉体塗料を製造する場合には、種々の製造により得られる樹脂に、硬化剤、流動調整剤、着色剤、随意帯電制御剤等をブレンドした後、押出し機等で一旦加熱・熔融・混練し、次いで冷却・粉碎・分級することによって製造され、塗料ができあがるまでに多くの工程を必要とする。それ故、個々の色彩を持つ粉体塗料を得るためには、その色彩の塗料毎に上記の多くの工程をとる必要があり、多種類の色彩の異なる塗料を製造する場合には、多大な工数及び費用がかかるとともに、各種の原料の管理、工程の管理が非常に煩雑なものであった。

【0008】更に1種類の色彩の塗料を製造した後、同じ装置で別の色彩の塗料製造を行う場合には、製造に使用するあらゆる装置のクリーニングを厳密に行わないと、先に製造した塗料が混入することとなる。それ故、充分なクリーニングが困難な場合には、別系列の製造装置が必要となり、多数の色彩の異なった塗料を製造する場合には、多数の系列の塗料製造装置が必要であり、製造上の観点からは他の種類の塗料に較べて非常に不利であった。このようにして得られる塗膜の色彩は、工程の最初に混合される着色剤の種類及び量、各工程の処理条件等により決まるが、前記全行程を経た塗料を塗装して始めて、塗膜の色彩が確認されるため、調色作業も多大な工数及び時間がかかった。

【0009】

【発明が解決すべき課題】本発明は、粉体塗料の長所を維持しながら、粉体塗料の持つ固有の欠点を取り除くとともに、溶剤型塗料の長所も兼ね備えた全く新しい粉体塗料を開発しようとするものである。即ち、本発明の目的は、各種の色彩の調色が容易に行える粉体塗料を提供することである。本発明の別の目的は、生産効率が良く、経済性の優れた粉体塗料を提供することにある。本発明の更に別の目的は、上記粉体塗料の製造方法、塗装塗膜、調色方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は前記粉体塗料の問題点を解決するものであり、粉体塗料が2種類以上の色彩の異なる粉体粒子からなり、且つ該粉体塗料を塗装融着するのみで、均一な色彩の塗膜を形成し得ることを特徴とする粉体塗料を提供するものである。好ましく

は、上記粉体粒子の平均粒径が1 μ m以上、17 μ m以下であり、更に好ましくは3 μ m以上、10 μ m未満であり、好ましくは、上記粉体粒子の軟化点が50~120℃であり、更に好ましくは、70~110℃であり、好ましくは、上記粉体粒子がポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリスチレン-アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂から選ばれた樹脂を結着樹脂としており、好ましくは、上記粉体粒子がエマルジョン粒子から得られた微粒子からなる粉体塗料を提供するものである。

【0011】更に本発明は、粉体粒子が2種類以上の色彩の異なる粉体粒子からなることを特徴とする粉体塗料を得る粉体塗料製造方法を提供するものである。更に本発明は、粉体塗料が2種類以上の色彩の異なる粉体粒子からなり、且つ該粉体塗料を塗装融着するのみで、均一な色彩の塗膜を形成し得る粉体塗料から、塗装融着することにより形成されたことを特徴とする塗料塗膜を提供するものである。更に本発明は、粉体塗料が、塗装融着するのみで均一な色彩の塗膜を形成する、2種類以上の色彩の異なる粉体粒子を混合することを特徴とする粉体塗料調色方法を提供するものである。

【0012】しかして、本発明によれば、色ごとに熔融混練した塊状原料を粉碎・分級することなく、色彩の異なる粉体粒子を混合して調色をするので、色合わせが容易で、また少数の基本色の組み合わせで多種類の色彩の異なる塗料が得られるので、生産効率・調色効率も良好で、意匠性及び経済性が共に優れた粉体塗料を得ることができる。

【0013】以下本発明の構成要因について詳しく説明する。本発明の粉体塗料の粉体粒子は、少なくとも2種類以上の色彩の異なる粉体粒子から構成される。該粉体粒子は着色された粉体粒子、着色されない粉体粒子、透明な粉体粒子のいずれでもよいが、着色されていることが好ましい。

【0014】更に上記粉体粒子は重合体樹脂からなる粒子であって、好ましく着色剤、硬化剤、帯電制御剤が含まれる。

【0015】上記重合体樹脂を構成する樹脂の主成分としては、一般には粉体塗料を製造する場合に結着樹脂としてもちいられているものであれば、どのような樹脂であってもよく、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリスチレン-(メタ)アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスルフォン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、ブタジエン系樹脂等の熱可塑性樹脂、あるいは尿素樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、さらにはこれらの共重合体、ブロック重合体、グラフト共重合体およびポリマーブレンド等を用いることができるが、ポリスチレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリスチレン-(メタ)アクリル系樹脂、エ

ポキシ樹脂及びポリエステル樹脂から選ばれた樹脂が好ましく、特にポリスチレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリスチレンー(メタ)アクリル系樹脂から選ばれた樹脂が好ましい。

【0016】なお、上記樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂のような完全なポリマーの状態にあるものに限られず、熱硬化性樹脂におけるようなオリゴマーまたはブレポリマー等を含んだものを用いることも可能であり、好ましくは共重合体、ブロック重合体、グラフト共重合体およびポリマーブレンドが挙げられる。

【0017】上記ポリスチレン系樹脂を形成するビニル単量体の例としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*p*-クロロメチルスチレンなどを挙げることができ、スチレンが特に好ましい。

【0018】ポリ(メタ)アクリル酸系樹脂を形成する単量体の例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸*n*-ブチル、メタアクリル酸*i*-ブチル、メタアクリル酸*n*-オクチル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアリルを挙げることができるが、中でも炭素数1~12、好ましくは3~8の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルを1種または2種以上を組み合わせ用いられる。

【0019】前記重合体微粒子を構成する樹脂には極性基が含有されることが好ましい。樹脂中に含有される極性基としてはカルボキシル基、スルホン基、リン酸基、ホルミル基等の酸性極性基；アミノ基等の塩基性極性基；アミド基、ヒドロキシル基、シアノ基、エポキシ基等の中性極性基等が挙げられる。上記極性基は極性基を有する単量体の共重合、極性基を持つ低分子の縮合重合、付加重合、重合体に反応により極性基を導入する方法等によって得られる。

【0020】上記極性基を持つ単量体、あるいは低分子は全反応材料中好ましくは0.01~50重量%、更に好ましくは0.1~30重量%使用できる。

【0021】上記極性基を有する単量体中、酸性極性基を有する単量体としては、例えば、カルボキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物及びスルホン基を

有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。

【0022】上記カルボキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステルを挙げることができる。上記スルホン基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物としては例えば、スルホン化エチレン、そのNa塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチルを挙げることができる。

【0023】上記極性基を有する単量体中、塩基性極性基を有する単量体としては、例えば、アミノ基、アミノ基の塩及び4級アンモニウム基を有する炭素原子数1~12、好ましくは2~8、特に、好ましくは炭素原子数2の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、Nを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物及びN,N-ジアリル-アルキルアミンあるいはその4級アンモニウム塩を挙げることができる。中でも、アミノ基、アミノ基の塩あるいは4級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルが塩基性を有するモノマーとして好ましく用いられる。

【0024】上記アミノ基、アミノ基の塩あるいは4級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、これらの4級塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0025】上記Nを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物としては、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド等を挙げることができる。上記N,N-ジアリル-アルキルアミンとしては、例えば、N,N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N,N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0026】上記極性基を有する単量体中、中性極性基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸アミドあるいは随意N上で炭素原子数1~18のアルキル基でモノ又はジ置換された(メタ)アクリル酸アミド、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル、シアノ基を有する(メタ)アクリロニトリル、エポキシ基を有する(メタ)アクリログリシジル、(メタ)アリールアルコールのアルキルグリシジルーエーテル等が挙げられる。

【0027】上記(メタ)アクリル酸アミドあるいは随意N上で炭素原子数1~18のアルキル基でモノまたはジ置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、例え

ば、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド等を挙げることができる。

【0028】上記水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等を挙げることができる。

【0029】上記エポキシ基を有する(メタ)アクリログリシジルとしては、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸β-メチルグリシジル、(メタ)アクリル酸N-グリシジリアミドを挙げることができる。

【0030】前記縮合重合或いは付加重合に使用されるカルボキシル基を極性基として有する低分子としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸無水フタル酸、ベンゼン1,2,4トリカルボン酸、ベンゼン1,2,5トリカルボン酸、ナフタレン2,5,7トリカルボン酸、ナフタレン1,2,4トリカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、1,2,4ブタントリカルボン酸、ヘキサ1,2,5トリカルボン酸、1,3-ジカルボキシ-2-カルボキシメチルプロペン、1,3-ジカルボキシ-2-メチル-2-カルボキシメチルプロパン、テトラ(カルボキシメチル)メタン、オクタン1,2,7,8テトラカルボン酸、無水マレイン酸等の脂肪族カルボン酸；テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルハイミック酸、トリアルキルテトラヒドロフタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸等の脂環式カルボン酸及びそれらの無水物等があげられる。

【0031】前記縮合重合或いは付加重合に使用されるアミノ基を極性基として有する低分子としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン等の鎖状脂肪族アミン；メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン等の環状アミン；メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジフェニルメタン等の芳香族アミン等があげられる。

【0032】前記縮合重合或いは付加重合に使用される水酸基を極性基として有する低分子としては、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチレンプロパン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミン、ジグリセリン、

ペンタエリスリトール、メチルグリコジット等の脂肪族ジオール；1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の脂肪族のヒドロキシフェニル置換物、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(4,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等エーテル化ビスフェノール化合物等があげられる。

【0033】前記縮合重合或いは付加重合に使用される極性基を有するその他の低分子として、上記各種化合物に更にスルホン基、燐酸基、ホルミル基等が結合した化合物等も使用できる。

【0034】本発明で用いられる重合体樹脂のT_gは-90~100℃、好ましくは、-30~80℃、最も好ましくは、-10~60℃であり、またそのゲル化度は、アセトン還流下ソックスレー抽出時の不溶分で表わして0~99.9重量%、好ましくは1~30重量%である。T_gが100℃以下であれば、焼付性、平滑性が悪くなるなどの傾向が回避できるので好ましく、また-90℃以上であれば、粉体塗料の流動性が低下するなどの傾向が回避できるので好ましい。一方、ゲル化度が50重量%以下であれば、焼付型、平滑性が悪くなるなどの傾向が回避できるので好ましい。

【0035】本発明の粉体塗料を構成する粉体粒子は、重合体樹脂100重量部当り、着色剤を好ましくは0~300重量部、更に好ましくは0~200重量部、最も好ましくは0~100重量部%含有することができる。

【0036】本発明で用いることのできる上記着色剤としては、無機顔料、有機顔料などの顔料類；有機染料などの染料類を例示でき、これらは必要に応じて2種以上組合せて用いることができる。

【0037】上記の無機顔料としては、例えば、亜鉛粉、鉄粉、銅粉等の金属粉系顔料；例えば、マグネタイト、フェライト、ベンガラ、酸化チタン、亜鉛華、シリカ、酸化クロム、ウルトラマリン、コバルト青、セルリアンブルー、ミネラルバイオレット、四酸化三鉛等の金属酸化物系顔料；例えば、カーボンブラック、サーマトミックカーボン、ランプブラック、ファーンズブラック等のカーボン系顔料；例えば、硫化亜鉛、カドミウムレッド、セレンレッド、硫化水銀、カドミウムイエロー等の硫化物系顔料；例えば、モリブデンレッド、バリウムイエロー、ストロンチウムイエロー、クロムイエロー等のクロム酸塩系顔料；例えば、ミロリブルー等のフェロシアン化合物系顔料；などが好適である。

【0038】また前記の有機顔料としては、例えば、ハンザイエローG、ベンジジンイエロー、ベンジジンオレンジ、パーマネントレッド4R、ピラゾロンレッド、リゾールレッド、ブリリアントスカーレットG、ボンマルーンライト等のアゾ系顔料；例えば、オレンジII、アシ

ットオレンジ R、エオキシシ、キノリンイエロー、タートラジンイエロー、アシッドグリーン、ビーコックブルー、アルカリブルー等の染料を沈殿剤により沈殿したものや、ローダミン、マゼンタ、マラカイトグリーン、メチルバイオレット、ビクトリアブルー等の染料をタンニン酸、吐酒石、PTA、PMA、PTMAなどで沈殿したもの等の酸性染料系顔料及び塩基性染料系顔料；例えば、ヒドロキシアンスラキノン類の金属塩類、アリザリンマダーレーキ等の媒染染料系顔料；例えば、フタロシアニンブルー、スルホン化銅フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料；例えばキナクリドンレッド、キナクリドンバイオレット、カルバゾールジオキサジンバイオレット等のキナクリドン系顔料及びジオキサニン系顔料；例えば、有機蛍光顔料、アニリンブラック等のその他の有機顔料；などが挙げられる。

【0039】また、前記の有機染料としては、ニグロシン染料、アニリン染料が用いられる。

【0040】本発明の粉体塗料を構成する粉体粒子は、重合体100重量部当り、硬化剤を好ましくは0〜300重量部、更に好ましくは1〜200重量部、最も好ましくは3〜100重量部含有することができる。このような硬化剤としては、固体状または疎水性液体状のものの水分散物が用いられる。これら硬化剤は所望により1種または2種以上を適宜組合せて用いることができる。

【0041】上記硬化剤としては、水分散性ブロックイソシアネート、水分散性エポキシ樹脂、水分散性アミノ樹脂、水分散性アジリジン化合物、多価カルボン酸等が好適である。

【0042】本発明の粉体粒子は、必要に応じ、さらに帯電制御剤を含有させることができる。このような帯電制御剤としては、プラス用としてニグロシン系の電子供与性染料、その他ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、四級アンモニウム塩、アルキルアミド、キレート、顔料、フッ素処理活性剤など；マイナス用として電子受容性の有機錯体、その他塩素化パラフィン、塩素化ポリエステル、酸基過剰のポリエステル、銅フタロシアニンのスルホニルアミンなどが例示できる。

【0043】このような帯電制御剤によって、静電塗装の際、摩擦帯電方式、コロナ帯電方式等種々の方式のガンを使用することができる。

【0044】本発明における粉体粒子は不定形の粒子であって、その平均粒径は一般に1〜75 μm 、好ましくは1 μm 以上、17 μm 以下、最も好ましくは3 μm 以上、10 μm 未満である。上記粉体粒子を製造するには、前記各種の樹脂に硬化剤、流動調整剤、着色剤、随意帯電制御剤等をドライブレンドした後、押し出し機等で熔融混練し、次いで粉碎して粉体粒子を得る熔融粉碎法；前記各種の樹脂を形成するモノマー、着色剤、重合触媒等を均一に混合し、該混合液を水中に懸濁した後、懸濁重合し

て粉体粒子を得る懸濁重合法；前記各種の樹脂の重合体微粒子と硬化剤、流動調整剤、着色剤、随意帯電制御剤等を凝集せしめて会合粒子を得る会合法等、粉体粒子が得られる方法であればいずれの方法でも良いが、粒径分布の狭い粒子が得られ、製造効率がよい；粒径の小さい粉体粒子でも容易に製造できる；着色剤の粒子中の分散性が良く、その結果、着色剤の発色性がよい等の観点から、会合法が好ましい。

【0045】上記重合体微粒子は、通常0.01〜2 μm 、好ましくは0.05〜2 μm の平均粒径を有する熱可塑性重合体の粒子であって、この粒径を持つ熱可塑性重合体の製造方法であればその製造方法は如何なる製造方法でもよく、例えば乳化重合法、懸濁重合法等が使用可能であるが、粒径の小さい粒子が得られるという観点から、乳化重合法によって好適に得られる。

【0046】上記会合粒子は前記重合体微粒子から直接生成されたものでも、また重合体微粒子の二次粒子が更に会合して生成したものでもよいが、粒径の調整が容易であるため、上記重合体微粒子の二次粒子の会合粒子であることが好ましい。

【0047】会合粒子を重合体微粒子から直接生成する方法としては、重合体微粒子の分散液をスプレーし、液滴を高温で乾燥して、強制的に液滴内の重合体微粒子を会合せしめるスプレードライ法、重合体微粒子の水分散液のpH調整、塩添加、架橋剤の添加等により、重合体微粒子の分散液の分散安定性を低下せしめる、粒子同士を強制的に結合せしめる等の方法で水媒体中で重合体微粒子を会合せしめる水媒体会合法が使用できるが、水媒体中で会合せしめて会合粒子を得る水媒体会合法が、崩壊しない強固な粒子が得られ、好ましい。

【0048】前記重合体微粒子の二次粒子は、重合体微粒子が、好ましくは着色剤と共にイオン性結合、水素結合、金属配位結合、弱酸-弱塩基結合、或いはファンデアワールス力等の結合力によって凝集している粒子であって、一般に0.05〜5 μm 、好ましくは0.1〜5 μm の平均粒径をもつ。二次粒子は加熱、pH調整、塩添加、架橋剤の添加等により、重合体微粒子の分散安定液の安定性を低下せしめる、粒子同士を強制的に結合せしめる等の方法を使用し、重合体微粒子が凝集して、凝集体が上記の二次粒子の粒径になる条件に調整して反応して得られる。

【0049】上記二次粒子から会合粒子を得るには、重合体微粒子から二次粒子を得た方法と同様の方法を二次粒子に用い、その要素因子を強くする、あるいは処理時間を調節する等により会合粒子を得る。本発明の好適な態様では、上記会合粒子を構成する重合体微粒子および二次粒子間の接触部分の少なくとも一部、好ましくは重合体微粒子および二次粒子間の接触部分の大半が造膜融着している会合粒子が用いられる。

【0050】更に本発明の粉体塗料は塗膜の平滑性改良

剤を含有してもよい。このような平滑性改良剤の例としては、オレフィン系樹脂（低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、酸化ポリエチレン、ポリ四弗化エチレンなど）、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン系共重合体（モノマー比5/95~30/70）、オレフィン系共重合体（エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂）、ポリビニルピロリドン、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、マレイン酸-フエノール樹脂、フエノール変性テルペン樹脂などがあげられ、好ましくはオレフィン系樹脂などである。粉体粒子が会合法により得られる場合にはこれら樹脂は水分散エマルジョンとして、重合体微粒子の水分散液と混合して、その後凝集行程を取るのが好ましい。

【0051】また、本発明の粉体塗料は、必要によりさらに流動化剤を用いることができ、そのような流動化剤としては疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を例示でき、粉体塗料100重量部当り約0.01~5重量部、好ましくは約0.1~1重量部用いられる。

【0052】また本発明の粉体塗料は耐湿性向上の目的でシランカップリング剤及びチタンカップリング剤で表面を処理してもよい。これらのカップリング剤は1種または2種以上を必要に応じて組合せて使用してもよい。

【0053】本発明の粉体粒子の好適な製法を例示すれば、以下の通りである。乳化重合により得られた極性基を有する重合体のエマルジョンに、必要に応じて所要量の着色剤粉末、硬化剤、及び／又は、帯電制御剤を添加混合して均一に分散させ、一般に0.5~4時間、好ましくは1~3時間攪拌を続けると極性基を有する重合体の一次粒子と着色剤粒子は次第に凝集して0.05~5 μ mの平均粒径をもった二次粒子に成長する。このような分散体を更にそのまま、一般に0.5~3時間、好適には1~2時間攪拌を続けると二次粒子が更に凝集して3~70 μ mの平均粒子径をもった会合粒子に成長する。該会合粒子を乾燥して粉体粒子を得る。

【0054】本発明の粉体粒子の最も好適な製法では、上記の会合粒子の分散液を、更に、粉体を構成する重合体のTg以上、Tgより85℃高い温度以下の温度に1~6時間、好適には2~4時間攪拌を続けると二次粒子間の接触部分の少くとも一部が造膜融着した会合粒子が生成

し、該会合粒子を乾燥して、粉体粒子を得る。このような会合粒子は、二次粒子間が造膜融着しているため、貯蔵、輸送、塗装時に殆んど崩壊することが無いので静電塗装用粉体塗料としては特に好適である。

【0055】本発明の粉体塗料は上記のごとく製造した少なくとも2種以上の色彩の異なる粉体粒子を混合して作成される。限られた種類の色彩の粉体粒子を、製造しておき、各種の粉体粒子の配合量と、該配合塗料から得られる塗料塗膜の色彩の関係を調べておけば、需要に応じて、限られた種類の色彩の粉体粒子を選び出し、要望された塗膜の色彩に応じて、粉体粒子を配合し、短時間に、しかも容易に任意の色彩の粉体塗料が得られるのである。

【0056】本発明の粉体塗料を塗装すると均一な色彩の塗膜が得られる。ここで均一な色彩とは通常の人々が塗膜から1m離れて塗膜を観察した場合に、塗膜中に混合した色彩の異なる塗料粒子が個別に存在すると認識されず、あたかも1種類の色彩の粉体粒子が存在するかのようように認識される色彩を言う。塗装塗膜の色彩は、粉体塗料を構成するそれぞれの粉体粒子の色彩とは異なり、それぞれの色彩の混合色彩となる。

【0057】本発明の粉体塗料の塗料塗布厚みに制限はないが、好ましくは5~100 μ m、更に好ましくは10~40 μ m、特に好ましくは15~35 μ mであって、通常の粉体塗料に較べて薄い塗膜でも、均一、平滑で隠蔽性のある塗膜が得られる。本発明の粉体塗料は、静電塗装あるいは流動浸漬によって、各種金属板、プラスチック、材木、無機材料等に塗装でき、該基材に意匠性、機能性を付与できる。

【0058】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明する。なお、本実施例における試験方法及び評価方法は以下のとおりである。

【0059】(1) 試験片の作成

JIS G-3141に定める自動車用鋼板に、日本ペイント(株)製のカチオン電着塗料「U-600」を用いて電着塗装した鋼板（以下、ED板と称することがある）（厚さ0.8×100×200mmのもの）に、下記の中塗塗料をエアスプレーにて乾燥膜厚が50 μ mになるように吹き付け、160℃で20分間焼付した。この時60°光沢は92であった。

【0060】

【表1】

塗料配合:

アクリル樹脂 (固形分 50 重量%)

100 重量部

樹脂組成: n-ブチルメタクリレート/スチレン/

2-ヒドロキシエチルメタクリレート/

メタクリル酸=68/20/10/2

メチルイソブチルケトン溶液

Mn=8000 Mw/Mn=5.6

メラミン樹脂

20 重量部

「サイメル 303」〔アメリカン・シアナミド社製〕

酸化チタン

30 重量部

「CR-90」〔石原産業 (株) 製〕

【0061】上記の塗料配合物をガラスビーズと共にガラスビンに仕込みペイントシェーカーにて2時間攪拌して塗料を作成する。

【0062】得られた中塗塗装ED板に市販のコロナ帯電方式スプレーガンを用いて本発明の粉体塗料を膜厚が30μmになるように静電塗装した。負荷された電圧は60kvで、粒子は負に荷電された。次いで180℃で30分間焼付けて試験片とした。

【0063】(2) 光沢

東京電色(株)「カラーアナライザー TOPSCAN MODEL TC-1800 MKII」を用いて、(1)により得られた試験片の60°鏡面光沢値を測定した。

【0064】(3) 色彩

本発明の粉体塗料の塗膜の外観を観察するとともに、下記の溶剤型塗料を作成し、塗布乾燥して、塗膜を作成し、本発明の粉体塗料の塗膜の色彩と比較した。攪拌機、還流冷却器及び温度計を備えた反応容器に酢酸エチル100重量部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.3重量部を仕込み、窒素フローしながら70℃に昇温した。次に反応容器内を70℃に保ちながら、メタクリル酸メチル45重量部、アクリル酸ブチル40重量部、メタクリル酸グリシジル15重量部、更にアゾビスイソブチロニトリル0.3重量部からなる単量体混合物を4時間連続的に添加して更に4時間加熱し、冷却後トルエン20重量部添加して固形分約45重量%の重合体溶液を得た。上記重合体溶液に、それぞれの粉体塗料試料に使用した着色剤と同一の着色剤を、樹脂固形分に対する配合比率で粉体塗料の場合と同量混合し、均一に攪拌して、溶剤型塗料を作成した。該溶剤型塗料を、前記中塗塗装ED板に乾燥膜圧が30μmとなるように塗布し、乾燥した。粉体塗料の塗装塗膜の色彩と該溶剤型塗料の塗布乾燥塗膜の色彩とを比較した。

【0065】(4) 密着性

前(1)項において、乾燥膜厚が約30μmとなるように塗装して得た試験片を、ゴバン目試験機〔スガ試験機(株)製〕を用いて、表から縦、横それぞれ1mm間隔で基材に達する深さのカット線を入れて1cm²中に100個のゴバン

目を作製する。このゴバン目に24mm巾のセロハンテープ〔ニチバン(株)製〕を貼り付け、手で素速く180°剥離を行い、塗膜の残存した目を数えて塗膜残存目数/100と表示する。

【0066】(5) 耐酸性

前(1)項において得た試験片を20℃、5重量%の塩酸中に48時間浸漬後取り出し、塗膜の外観(ツヤ、プリスター等)軟化の程度を評価した。この時の評価基準は次の通りである。

◎……全く異常なし

○……若干軟化及びツヤビケが認められる(但し、室温で放置しておくもとに戻る。)

△……軟化、ツヤビケが大きい

×……塗膜が溶解または剥離

【0067】(6) 耐汚染性

前(1)項で作成した試験片に、油性フェルトペンで線を引き、次いでこれを酢酸エチルを染み込ませたガーゼでふき取り、この時の塗膜状態を基準に従って評価する。

【0068】

◎……塗膜異常なし

○……塗膜やゝ軟化するが復元する

△……塗膜膨潤する

×……塗膜溶解する

【0069】(7) 耐衝撃性

前(1)項において、試験片をJIS K-5400に準じてデュボ式耐衝撃テストを行う。この時の条件は、試験器に半径6.35±0.03mmの撃ち型と受け台を取り付け、試験片の塗膜面を上向きにしてその間に挟み、質量500±1gの重りを最大50cmの高さから撃ち型の上に落とし、塗膜にハガレ、クラック等の損傷を与えない最大の高さで評価する。

【0070】参考例1

攪拌機、還流冷却機および温度計を備えた反応容器に、水100重量部、ノニオン界面活性剤「エマルゲン 950」〔(商品名);花王(株)製〕1重量部、アニオン界面活性剤「ネオゲン R」〔(商品名);花王(株)製〕1.5重量部及び重合開始剤過硫酸カリウム(KPS)0.5重量部を仕込

み、窒素フローしながら70℃に昇温した。次に反応容器内を同温度に保ちながら、メタクリル酸メチル (MMA) 45重量部、アクリル酸ブチル (BA) 40重量部、メタアクリル酸グリシジル (GMA) 15重量部、さらに2-メルカプトエタノールからなる単量体混合物を4時間連続的に添加して、8時間重合させて固形分約50重量%の重合体エマルジョンを得た。

【0071】次に、得られた重合体エマルジョン100重量部、ドデカ二酸6重量部、フタロシアニンブルー3重量部及び水400重量部の混合物を、スラッシャーで分散攪拌しながら硝酸を添加し、PHを約1.0に調整し、約30℃で2時間保持した。この間顕微鏡で観察して、重合体粒子同士が約1μmの二次粒子になるのが確認された。その後、さらに攪拌しながら70℃に加温して3時間保持した。この間顕微鏡で観察して、二次粒子が粒子同士が約8μmの会合粒子になるのが確認された。冷却して、得られた水性スラリー状物をブフナー濾過、水洗し、50℃真空乾燥10時間させて青色系の粉体を調製した。

【0072】この得られた粉体100重量部に流動化剤としてシリカ〔「アエロジル R-972」日本アエロジル(株)製〕を0.5重量部添加混合し、青色の粉体粒子とした。この粉体粒子の軟化点は100℃、平均粒径は8.5μmであった。この粉体粒子を参考のための粉体塗料として用い、前記(1)に従って塗装試験片を作成したところ、平滑性が高い、青色塗膜が得られた。得られた塗膜の物性*

第 1 表

項目	塗 膜 物 性						
	光沢	色彩		密着性 X/100	耐酸性	耐 汚染性	耐 衝撃性
		外観	比較				
参考例 1	92	青	同等	100	◎	◎	50cm
参考例 2	91	黄	◇	◇	◇	◇	◇
参考例 3	92	赤	◇	◇	◇	◇	◇
実施例 1	91	緑	◇	◇	◇	◇	◇
実施例 2	92	紫	◇	◇	◇	◇	◇
実施例 3	91	橙	◇	◇	◇	◇	◇
実施例 4	92	黒	◇	◇	◇	◇	◇

外観： いずれも均一な色彩で、マダラ模様等認められなかった

【0077】

50 【発明の効果】本発明によれば、必要とされる塗膜の色

17

ごとに熔融混練りした塊状原料を粉碎、分級することなく、色彩の異なる粉体粒子を混合して調色するので、色合わせが容易で、又少種類の基本色彩の粉体粒子の組み合わせにより、多種類の色彩の異なる粉体塗料が得られ

18

る。それ故、生産効率、調色効率が高く、意匠性及び経済性に優れた粉体塗料が得られるといった特段の効果を奏するものである。